

2P-026

フェニレンエチニレン誘導体のイオン液体中での光誘起電荷移動反応・CT 状態のエネルギーレベルによるダイナミクスの変化

(阪大院基礎工・極量セ¹, JST さきがけ², 岡山理大工³) 村松正康¹・片山哲郎^{1,2}・伊都将司¹・長澤 裕^{1,2}・宮坂 博¹・松尾大輔³・鈴間喜教³・折田明浩³・大寺純蔵³

Light induced charge transfer dynamics of phenyleneethynylene derivatives in ionic liquid. ~ The effects of CT state energy level.

(Osaka University and KYOKUGEN¹, JST PRESTO², Okayama University of Science³)

Masayasu Muramatsu¹, Tetsuro Katayama^{1,2}, Syoji Ito¹, Yutaka Nagasawa^{1,2}, Hiroshi Miyasaka¹,
Daisuke Matsuo³, Yoshinori Suzuma³, Akihiro Orita³, Junzo Otera³

【序】極性溶媒分子の動的な運動は、荷電状態や分極した溶質のエネルギーに揺らぎを与える。そのため、溶媒和は極性溶媒中での電子移動反応における反応座標として重要な役割を果たすと考えられてきた。実験的にも、極性溶液中における実効的な最高の電子移動速度には、溶媒和ダイナミクスの時間（の逆数）と同程度のもも多く見出されており、溶媒和過程が反応速度を律することを示唆している。

一方、イオン液体中における電子移動反応では、光誘起電荷分離過程（電荷移動反応：CT）と電荷分離状態からの CT 発光の動的ストークスシフト（溶媒和過程）を時間分解測定した結果、溶媒和の時間スケールよりも、数桁以上速く電子移動反応が進行することが明らかになっている。これはイオン液体系の溶媒和には、大きな時間・空間階層性が存在し、速い電子移動過程と遅い時間で進行する動的なストークスシフトでは、これらに影響を与える溶媒分子の数やその空間スケール、時間スケールが異なることを示唆する。

フェニレンエチニレン（PENs）は任意のベンゼン部位を選択的にフッ素置換でき、分子全体の構造をほとんど変えることなく、アクセプター、ドナーの配置を自由に組み換えることができる。そこで、PENs を用いて、分子の対称性、アクセプター配置や、基底状態での溶媒の配向等が、光誘起分子内電荷移動反応に与える影響を明らかにすることを目的に時間分解分光測定を行なった。

【実験】 図 1 に、測定に用いた PENs の構造を示した。電荷分離ダイナミクスの観測には、Ti:Sapphire レーザーの第二高調波（350 nm）を励起光として、時間相関単一光子係数法（時間分解能約 30 ps）による時間分解蛍光測定および、Nd:YAG レーザーの第三高調波（355 nm）を用いたピコ秒過渡吸収測定を行なった。

電子移動反応および溶媒和過程を詳細に追跡するため、粘度が高いイオン液体 1-butyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide を溶媒とした。イオン液体は、活性炭およびカラムクロマトグラフィによる精製を行ない、40°C 程度で加熱しながら、一晚以上減圧乾燥処理を行なった後、試料を作成し測定に用いた。また比較のため、通常極性溶媒としてアセトニトリルを用いた。

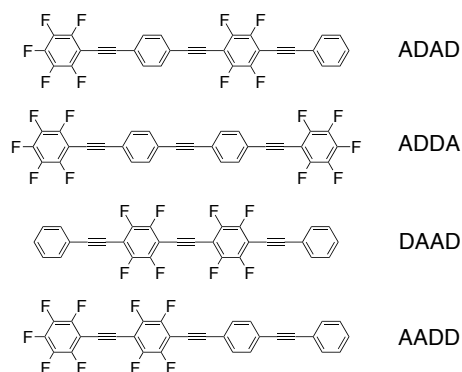


図 1 PENs の分子構造

【結果・考察】 フェニレンエチニレン誘導体のイオン液体中およびアセトニトリル中での時間分解蛍光スペクトルを図 2,3 に示す。ADAD および ADDA では蛍光は時間変化を示さず、局在励起 (LE: 非電荷分離) 状態に起因するシャープなスペクトルが観測された。一方、AADD では、溶質周辺の溶媒の揺らぎにより、装置の時間分解能である励起後 30 ps 以内に電荷分離反応が完了し、その後、数 ns までの時間領域で溶媒和による安定化に伴う電荷分離状態の蛍光ピークの低波数シフトが観測された (図 2a)。DAAD では励起直後には、局在励起状態の蛍光のみが観測されるが、数 ns までの時間領域で電荷分離状態の蛍光が低波数側に現れ、スペクトル形状が時間とともに変化していく様子が観測された。(図 2b)。一方、溶媒和時間の短いアセトニトリル中では DAAD は励起直後から電荷分離状態の蛍光を示しスペクトル形状は時間変化しなかった。これらの結果から、イオン液体中では溶媒和ダイナミクスの進行とともに DAAD の CT 性が増大していると考えられる (図 3)。

ピコ秒過渡吸収測定の結果、DAAD の過渡吸収スペクトルは、AADD および ADAD (ADDA) のスペクトルの重ね合わせで表された。(図 4) これは、DAAD は LE 状態と CT 状態の平衡となっていることを示している。イオン液体中では、励起直後数ピコ秒以内に、溶媒のわずかな揺らぎによって LE 状態と CT 状態との間に平衡が達成され、その後数ナノ秒までの領域で溶媒和ダイナミクスによって CT 状態のエネルギーが安定化されるとともに CT の存在比が増大していくため、溶媒和過程が電子移動を支配しているように観測されたと考えられる。

すなわち、DAAD と AADD はピコ秒領域での電子移動と、ナノ秒領域での溶媒和による CT 状態の安定化という、共通したダイナミクスが存在しており、LE-CT 状態間の相対的なポテンシャルレベルの違いから、CT 状態の安定化の寄与がそれぞれ異なる形で観測されたと考えられる。

References

- [1] Daisuke Matsuo et al., *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1300
- [2] Yutaka Nagasawa et al., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 11868

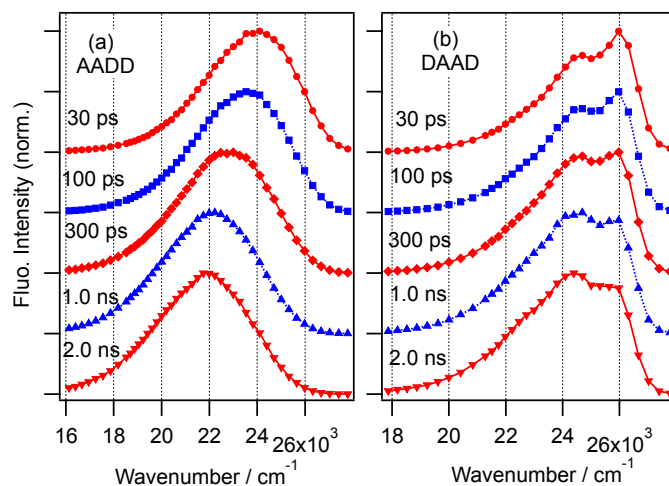


図2 AADD(a)および DAAD(b)のイオン液体中での蛍光スペクトルの時間変化

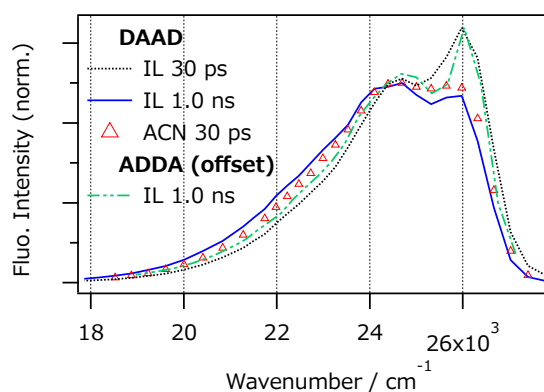


図3 DAAD および ADDA のイオン液体中およびアセトニトリル中での時間分解蛍光スペクトル比較

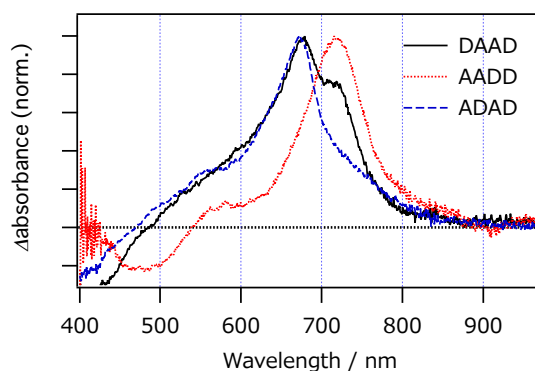


図4 PENs のアセトニトリル中での過渡吸収スペクトル (100 ps)